Ueber Reindarstellung und Konstitution der Linolsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Eduard Riehm

aus Unterröblingen am See.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Hohmann
1914

Referent: Prof. Dr. Erdmann.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. in der Zeit vom Mai 1912 bis April 1914 auf Anregung und unter Beratung von Herrn Prof. Dr. Erdmann ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Prof Dr. Erdmann für seine bereitwillige Unterstützung herzlich zu danken.

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	8—12
Ergebnis und Deutung der vorliegenden Untersuchung	12—16
Experimenteller Teil	17—61
I. Versuche zur Reindarstellung der Linolsäure .	17—44
A. Gewinnung der flüssigen Fettsäuren . . .	17—21
1. Flüssige Säuren aus Mohnöl. — Jodzahlbestimmung. — Bromierung	17—19
2. Flüssige Säuren aus Cottonöl	19—21
B. Trennungsversuche von Salzen der flüssigen Säuren	21—36
1. Zinksalze. a) Mohnölsäuren: α) Auskochen der Zinksalze nach dem Erdmann'schen Verfahren. — Löslichkeitsbestimmung von palmitinsaurem und ölsaurem Zink in Alkohol, von ölsaurem Zink in Aether. — Fällen der wässrigen Ammoniumsulfatlösung mit Zinksulfatlösung. Eingiessen der Säurelösung in die ammoniakalische Zinksulfatlösung. — β) Fraktionierte Fällung der Zinksalze. — b) Cottonölsäuren: Extraktion der Zinksalze mit Alkohol und Aether	21—29
2. Bariumsalze. a) Mohnölsäuren: α) Verreiben der Säuren mit Bariumcarbonat, Extraktion der Salze mit Benzol-Alkohol-	

Seite

gemisch, Destillation der Säuren. β) Fällen der Ammoniumsalze mit Barytwasser, Extraktion der Bariumsalze mit Benzol-Alkoholgemisch. b) Cottonölsäuren: Fällen der Ammoniumsalze mit Bariumchloridlösung, Kristallisation aus Benzol-Alkoholgemisch bei 0 Grad . . . . . 29—31

3. Natriumsalze. a) Mohnölsäuren: Fraktioniertes Aussalzen der Natriumsalze mit Chlornatrium. — b) Cottonölsäuren: Extraktion der Natriumsalze mit Alkohol. Kristallisation der Natriumsalze aus Alkohol-Aether bei minus 50 Grad . . . . . 31—33

4. Bleisalze. (Cottonölsäuren): Extraktion der basischen Salze mit Alkohol und Aether. Fraktionierte Fällung der Ammoniumsalze in wässriger Lösung mit Bleiacetat . . 33—34

5. Ammonium- und Magnesiumsalze. (Cottonölsäuren): Kristallisation der Ammoniumsalze aus Alkohol-Aethergemisch bei minus 47 Grad. Kristallisation der Magnesiumsalze aus Alkohol bei minus 47 Grad . 35—36

C. Trennungsversuche der freien Säuren . . . 36—44

1. Fraktionierte Destillation der Mohnölsäuren im hohen Vakuum 36

2. Kristallisation aus Petroläther, Aether, Alkohol-Aether bei ca. minus 60 Grad. a) Mohnölsäuren: Kristallisation aus Petroläther bei minus 60 Grad. Kristallisation aus Aether bei minus 62 Grad. — Löslichkeitsbestimmungen von Palmitinsäure in Alkohol und Aether, von Oelsäure in Aether bei ca. minus 60 Grad. — Kristallisation aus Alkohol-Aether bei minus 62 Grad. — b) Cottonölsäuren: Kristallisation aus Aether und Petroläther bei ca minus 60 Grad . . . 37—44

Seite

II. Konstitutionsbestimmung der Linolsäure, welche aus α-Tetrabrom-Stearinsäure durch Entbromung erhalten wird . . . . . 45—61

1. Darstellung der α-Tetrabrom-Stearinsäure aus Cottonöl. — Löslichkeitsbestimmungen der α-Tetrabrom-Stearinsäure in Alkohol und Petroläther . . . . . 45—47
2. Darstellung der Linolsäure aus dem Tetrabromid. — Eigenschaften der Linolsäure: Jodzahl, Molekulargewichtsbestimmung, Analyse, Bromierung, Schmelzpunkt . . 47—50
3. Ozonid der Linolsäure . . . . . 50—51
4. Zerlegung des Ozonids mit Wasser. a) Untersuchung der wässrigen Lösung, Nachweis von Malonsäure und Azelainsäure. — b) Untersuchung der aus der wässrigen Lösung ausgeschiedenen kristallinischen Substanz, Nachweis von Azelainsäure. — c) Untersuchung des zähflüssigen Oeles: Zersetzung mit heißem Wasser, Nachweis von Azelainsäure, Capronsäure und Capronaldehyd. — Untersuchung des aldehydartigen Condensates. — Untersuchung des Inhaltes des Zersetzungskolben: Mit Oel vermengte kristallinische Substanz. Wässrige Lösung. — Capronaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon. Capronaldehydsemioxamazon . . . . . 51—61

Einleitung.

Eine ungesättigte Fettsäure mit zwei Doppelbindungen von der Zusammensetzung $C_{18} H_{32} O_2$, welche als Linolsäure bezeichnet wird, ist an Glyzerin gebunden in vielen trocknenden und halbtrocknenden Oelen nachgewiesen worden[1]. Ob die in den verschiedenen fetten Oelen, wie Leinöl, Mohnöl, Cottonöl, Sonnenblumenöl, Nußöl, Holzöl vorkommenden Säuren von der obigen Zusammensetzung alle identisch sind, oder zum Teil isomer, steht dahin.

Schüler[2] gab den flüssigen Säuren des Leinöls, die er von den festen trennte und die, wie wir jetzt wissen, größtenteils aus Linolsäure bestehen, die Formel $C_{16} H_{28} O_2$.

Eine Untersuchung über eine flüssige Säure des Mohnöls und Nußöls wurde von Mulder[3] ausgeführt, er erklärte sie für identisch mit der Leinölsäure und nahm die von Schüler für diese aufgestellte Formel an. Sehr viel später setzte Bauer[4] zusammen mit Hazura die Arbeiten über die flüssige Fettsäure fort. Sie gewannen sie aus den Hanfölsäuren durch Extraktion der Bariumsalze mit Aether. Auch diese Forscher blieben vorderhand bei der Schülerschen Formel und erhielten bei der Oxydation neben Azelainsäure Sativinsäure, der sie die Formel $C_{32} H_{62} O_{11}$ beilegten.

Hazura führte dann die Untersuchungen allein weiter fort, und von ihm liegen zahlreiche Abhandlungen über die in den vegetabilischen Oelen vorkommenden flüssigen Säuren

---

[1] Lewkowitsch, Chem. Technologie der Oele, Bd. I, S. 123.

[2] Ann. Chem. Pharm. 101, 252 (1857).

[3] Mulder „Chemie der austrocknenden Oele".

[4] Monatshefte für Chemie 7, 217 (1886).

vor. Seine Oxydationsversuche, die er mit den Säuren verschiedener Oele anstellte, ergaben, daß die flüssigen Säuren je nach dem Oel wechselnde Gemische, gewöhnlich von Oelsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure seien, von denen die beiden letzteren in den halbtrocknenden Oelen nur in geringeren Mengen oder garnicht vorkommen.[1] Die Formel für die Hanfölsäure änderte er, veranlaßt durch Analysen des Bromids, in $C_{18}\ H_{32}\ O_2$ um und dementsprechend die Formel für Sativinsäure in $C_{18}\ H_{36}\ O_6$.[2]

Aus der Menge der Oxydationsprodukte berechnete er die quantitative Zusammensetzung der flüssigen Säuren für Hanföl, Mohnöl, Nußöl, Cottonöl, Olivenöl und Leinöl.[3]

Wie die Linolensäure wies Hazura ferner die Linolsäure durch Bromierung nach. Er erhielt aus den Hanfölsäuren eine Tetrabromstearinsäure, die bei 114°—115° schmolz,[4] aus den Mohnölsäuren eine solche, die bei 111°—112° schmolz[5], hielt sie beide für identisch und isolierte sie auch in geringeren Mengen aus dem Leinöl.

Durch Entbromen des Tetrabromids aus Hanföl erhielt er eine Säure von der Jodzahl 155, die er nach der Analyse $C_{18}\ H_{32}\ O_2$ formulierte und Linolsäure nannte.[6] Durch Oxydation der so gewonnenen Linolsäure bekam Hazura nur Sativinsäure, durch Bromierung ein Tetrabromid, das den Schmelzpunkt des Hanfölsäuretetrabromids zeigte. Letzteres bezeichnete er nun auch als Linolsäuretetrabromid, indem er den Namen Linolsäure auf die im Hanföl vorkommende Säure übertrug.[7]

---

[1] Hazura und Grüßner, Monatsh. f. Chem. 9, 204 (1888).

[2] Hazura, Monatsh. f. Chem. 7, 638 (1886) und 8, 152 (1887).

[3] Hazura, Daselbst 9, 191 (1888). — Hazura und Grüßner, Daselbst 9, 204, 9, 944 (1888).

[4] Das. 8, 147 (1887).

[5] Das. 8, 156 (1887).

[6] Das, 8, 151 und 265 (1887).

[7] Das. 8, 266 (1887).

Einen gewissen Rückschritt bedeutet die Anschauung vo Reformatzky[1], daß im Leinöl eine einheitliche „Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ vorhanden sei, von der er neben einem flüssige Tetrabromid ein Hexabromid isolierte, das bei 177° bis 178 schmolz. Das Tetrabromid erklärte er durch Addition vo Brom, das Hexabromid durch gleichzeitige Substitution zwei Wasserstoffatome.

Mit Hilfe des festen Tetrabromids ist die Linolsäure i einer grossen Anzahl von Oelen aufgefunden worden. Farn steiner[2] wies sie vor allem auch in animalischen Fetten nac so im Hasenfett, Pferdefett, Schweinefett. H. Cousin[3] fan die Linolsäure im Eierlecithin, G. Ampola und F. Scurt zu 15% im Tabaksamenöl, H. A. Jowett[5] in der Cascarind H. Meyer und A. Eckert[6] zu 50% im Kaffeebohnenöl.

Hingegen scheint nach Fokin[7] die im Leinöl vorkommend Linolsäure mit der im Cottonöl bezw. Sonnenblumenöl en haltenen isomer zu sein, ebenso die sogenannte Oleomargari säure des Holzöles[8].

Eine Trennung der natürlichen Linolsäure von der Oe säure versuchte Farnsteiner[9] durch Kristallisation der Bariun salze aus Benzol-Alkoholgemisch. Er stellte eine ausserorden lich geringe Löslichkeit von ölsaurem Barium in einem Gemis von 95% wasserfreiem Benzol und 5% absolutem Alkohol b 10° bis 15° fest und hielt eine darauf basierende Trennun von linolsaurem Barium bei verschiedenen Oelen für möglic während er bei anderen wieder negative Resultate beka Er löst die Bariumsalze des Säuregemisches in Benzol-Alkoh

[1] Journ. f. pr. Chem. II, 41, 529 (1890).
[2] Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel II, 1 (1899)
[3] Chem. Centr. 1903, II, 552.
[4] Chem. Centr. 1905, I, 86.
[5] Chem. Centr. 1905, I, 889.
[6] Chem. Centr. 1911, I, 742.
[7] Chem. Centr. 1902, II, 601.
[8] Fokin, Chem. Centr. 1906, II, 759.
[9] Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel, II, 1 (189 III, 537 (1900) und IV, 63 (1901).

in der Wärme, beim Erkalten soll sich das ölsaure Barium kristallinisch abscheiden. Farnsteiner arbeitet mit sehr kleinen Substanzmengen, höchstens 2 g, und es fehlen alle näheren Angaben, wie er nun wirklich den Gehalt an Oelsäure und Linolsäure im Filtrat und Niederschlag bestimmt hat. Auch beansprucht er nicht ein vollendetes, allgemein anwendbares Verfahren entdeckt zu haben.

Seine Arbeiten wurden von Lewkowitsch[1] angegriffen, der seine Versuche nicht bestätigen konnte. Immerhin sind Farnsteiners Arbeiten fast die einzigen bisher unternommenen Trennungsversuche von Oelsäure und Linolsäure.

In neuerer Zeit hat Rollet[2] sich mit der Untersuchung einer entbromten Linolsäure beschäftigt. Er gewann aus Mohnöl ein Tetrabromid, das bei 114° bis 115° schmolz, führte es durch methylalkoholische Salzsäure und Zink in den Methylester der Linolsäure über und gewann aus diesem durch kalte Verseifung die freie Linolsäure. Er bestimmte ihre Konstanten und die Ausbeute an festem Bromid, von dem er nie mehr als 50% erhalten konnte. Trotzdem hielt er die flüssige Säure für einheitlich, sie liefere nur bei der Bromierung 2 verschiedene Derivate. Durch Oxydation der Linolsäure erhielt er, wie Hazura, Sativinsäure.

Ueber die Konstitution der Linolsäure liegt in der russischen Literatur eine Arbeit von Goldsobel vor, über welche ein Referat in der Chemiker-Zeitung erstattet ist.[3]

Goldsobel hält die Lage der Doppelbindungen an der 6—7 und 9—10 Stellung für sehr wahrscheinlich, auf Grund von Versuchen, die nicht mit der Linolsäure selbst, sondern mit der Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) und der Tetrabromstearinsäure angestellt sind, sowie auf Grund einer späteren Bestimmung der optischen Eigenschaften der Linolsäure.[4] Diese Untersuchungen lassen nur indirekte Schlüsse zu.

---

[1] Analyst, 1900, 25, 64; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel IV, 62 (1901).

[2] A. Rollet Zeitschr. f. physiol. Chem. 62, 410 (1909).

[3] Chem. Ztg. 30, 825 (1906).

[4] Chem. Centr. 1910, I, 1231.

Ergebnisse und Deutung der vorliegenden Untersuchung.

Anfang Sommersemester 1912 stellte mir Herr Professor Dr. Erdmann in Fortsetzung der in seinem Institut ausgeführten Arbeiten über die Leinölsäuren die Aufgabe, die Konstitution der Linolsäure zu ermitteln und zwar sollte, da die Existenz verschiedener isomerer Linolsäuren wahrscheinlich ist, als Ausgangsmaterial eine in bestimmter Weise aus Mohnöl oder Cottonöl in reinem Zustande isolierte Linolsäure dienen, deren chemische Einheitlichkeit gewährleistet oder mindestens wahrscheinlich war.

Es bestand die Annahme, daß die Reindarstellung der Linolsäure aus Mohnöl, das ich zuerst als Untersuchungsmaterial verwandte, keine Schwierigkeiten bereiten würde, denn Erdmann war es gelungen, aus den flüssigen Leinölsäuren durch eine überaus einfache Methode, nämlich fraktioniertes Auskochen der Zinksalze mit Alkohol, reine α-Linolensäure zu erhalten.

Dabei stellte er fest, daß α-linolensaures Zink sehr leicht löslich in Alkohol ist, bedeutend schwerer linolsaures Zink und äußerst schwierig ölsaures Zink.[2]

Er kochte die aus 200 g flüssigen Leinölsäuren hergestellten Zinksalze mit je 600 ccm Alkohol aus und bekam in den ersten beiden Auskochungen fast reine α-Linolensäure, die er durch Wiederholung des Verfahrens oder Umkristallisieren aus Petroläther bei minus 80 ° ganz rein gewinnen konnte. Die 5. und 6. Auskochung[3] ergaben beim Zersetzen ein Ge-

[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. 74, 180 (1911).

[3] s. daselbst. S 182.

misch von α und viel β-Linolsäure, wobei Erdmann als α-Linolsäure die Säure bezeichnet, die ein festes, mit β-Linolsäure, die ein flüssiges Tetrabromid liefert. In dem Rückstand hatte sich ölsaures Zink angereichert.

Ich stellte aus den flüssigen Säuren des Mohnöls nach Erdmann[1] die Zinksalze her und kochte sie ebenso mit Alkohol aus.

Die Jodzahlen zeigten aber keine praktisch verwertbare Aenderung und statt schnellen Abfalls, wie bei den Leinölsäuren, nur geringe Schwankungen mit einem Maximum etwa bei der 4. Auskochung.

Es konnte daraus geschlossen werden, daß bei der Linolsäure des Mohnöls und Cottonöls eine andere Verunreinigung vorhanden war. Die Analyse wies auf wasserstoffreichere Säuren hin. Ich bestimmte deshalb die Löslichkeit von palmitinsaurem, stearinsaurem und ölsaurem Zink und fand, daß die Löslichkeit des letzteren bei weitem am größten war, den Auskochungen der Zinksalze der Mohnölsäuren entsprach, und somit Oelsäure als die am wahrscheinlichsten in Betracht kommende Verunreinigung der Linolsäure anzusehen war.

Auch entsprach die Löslichkeit des Zinksalzes der Merck'schen Oelsäure in Alkohol den nur linolsaures und linolensaures Zink enthaltenden Auskochungen der Leinölsäuren.

Das läßt sich durch die Annahme verschiedener Oelsäuren erklären, schon Fahrion[2] weist auf die hohe Wahrscheinlichkeit verschiedener Oelsäuren in den natürlichen Fetten hin.

Im Mohnöl wie Cottonöl ist sehr wahrscheinlich dieselbe α-Linolsäure vorhanden, da das Tetrabromid aus beiden Oelen bei 116,0° bis 116,5° schmilzt.

Den Schmelzpunkt des Bromids fand ich von 116,0°-116,5°, höher, als bisher meist in der Literatur angegeben ist (Hazura 114° bis 115°, Lewkowitsch 114°, Farnsteiner 113°—114°, dagegen

---

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. 74, 181 (1911).

[2] Fahrion, „Die Chemie der trockenen Oele" S. 86.

Hans Meyer und Robert Beer[1] für Tetrabromstearinsäure aus Datura Stramonium 117°). Ich führe dies darauf zurück, daß ich zum Umkristallisieren Petroläther verwandte, wodurch, wie ich beobachtete, das Tetrabromid weniger leicht zersetzt wird, als bei Anwendung anderer Lösungsmittel.

Außer den Zinksalzen machte ich Versuche mit Barium-, Natrium-, Blei-, Ammonium- und Magnesiumsalzen, die ich im experimentellen Teil näher beschreiben werde. Es zeigte sich, daß mit den Salzen, auch den von Farnsteiner zur Trennung der Linolsäure und Oelsäure empfohlenen Bariumsalzen, keine erhebliche Reinigung der Linolsäure zu erzielen war, ebenso erhielt ich mit der schon von Bedford[2] bei den Säuren des Leinöls vergeblich versuchten fraktionierten Destillation im Vakuum von ca. $^1/_{1000}$ Millimeter keine wesentliche Trennung der Säuren.

Durch diese Versuche wird die schon vielfach in der Literatur vertretene Ansicht von der außerordentlichen Schwierigkeit der Trennung von ungesättigten Fettsäuren bestätigt.

Zum Teil bessere Resultate erzielte ich mit der von Erdmann[3] angegebenen Kristallisation der freien Säuren aus Petroläther bei sehr niedriger Temperatur. Ich versuchte sie auch erfolgreich aus Aether, der infolge seines höheren Lösungsvermögens sich besonders zur Kristallisation größerer Säuremengen sehr geeignet erwies.

Ich erhielt so Linolsäurepräparate von der Jodzahl 160—166 (Jodzahl der reinen Linolsäure 181,2). Dieser Reinheitsgrad erschien indessen zur Konstitutionsbestimmung noch nicht genügend. Die offenbar vorhandenen eutektischen Gemische ließen sich durch weitere Kristallisation nicht trennen, auch mit den Salzen dieser hochprozentigen Säuren kam ich zu keinem befriedigenderen Resultate. Nachdem es mir nicht geglückt

---

[1] Chem. Centr. 1912, II, 362.

[2] Diss. v. F. Bedford „Ueber die ungesättigten Säuren des Leinöls" Halle a. S., 1906, S. 13.

[3] Zeitschr. f. physiol. Chemie 74, 183 (1911).

war, aus dem Mohnöl oder Cottonöl direkt eine als rein anzusprechende Linolsäure zu isolieren, mußte ich einen Umweg wählen, um zu einem Material zu gelangen, welches für eine Konstitutionsbestimmung die erforderliche Gewähr der Reinheit darbot.

Analog dem Vorgehen von Raspe[1] bei Konstitutionsermittlung der Linolensäure stellte ich das kristallisierte Bromid der Linolsäure vom Schmelzpunkt 116,0°—116,5° her und entbromte dieses zweifellos einheitliche Derivat durch Kochen mit geraspeltem Zink in alkokolischer Lösung. Die so erhaltene Linolsäure ist jetzt sicher frei von Oelsäure und sonstigen Fettsäuren, welche die in den natürlichen Oelen begleiten. Freilich liefert sie bei erneutem Bromieren keine theoretische Ausbeute an festem Bromid, sondern nur etwa 40% der Theorie, während der Rest in flüssige Bromverbindungen übergeht.

In meiner Arbeit ist dieses feset Bromid mit α-Tetrabrom-Stearinsäure bezeichnet.

Man kann annehmen, daß hier dieselben Verhältnisse vorliegen wie bei der Linolensäure, und daß die aus dem Tetrabromid durch Entbromen gewonnene Linolsäure ein Gemisch aus zwei stereoisomeren Verbindungen, 40% α-Linolsäure und 60% β-Linolsäure darstellt.

Daß nur eine physikalische, keine chemische Isomerie vorliegt, folgt aus der Einheitlichkeit der Spaltungsergebnisse, zu welchen diese Arbeit geführt hat.

Daß schließlich die durch Entbromung gewonnene Linolsäure chemisch identisch ist mit der im natürlichen Cottonöl enthaltenen, folgt daraus, daß beide das nämliche Tetrabromid vom Schmelzpunkt 116,0°—116,5° liefern.

Die Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Jodzahl der so gewonnenen Linolsäure ließen sie als vollkommen reine

---

[1] Diss. v. F Raspe „Ueber die Konstitution der Linolensäure“ Halle a. S. 1909.

Säure $C_{18}H_{32}O_2$ erscheinen. Sie schmolz bei minus 12,5° — 12,0°. Der Schmelzpunkt war für eine Fettsäure außerordentlich scharf.

In gleicher Weise wie Raspe führte ich den Konstitutionsbeweis mit Hilfe der schönen Ozonierungsmethode von Harries durch. Das Ozonid zersetzte ich zuerst mit kaltem Wasser, den unzersetzt gebliebenen Teil mit heißem Wasser.

Als Spaltungsprodukte wies ich Azelainsäure, Essigsäure, Malonsäure, Capronaldehyd und Capronsäure nach. Letztere zeigte sich als identisch mit der Gährungscapronsäure. Eine andere Säure konnte ich bei keinem Versuche feststellen. Die Essigsäure ist als sekundäres Spaltungsprodukt der Malonsäure aufzufassen.

Der Capronaldehyd wurde durch p-Nitrophenylhydrazin in ein schön kristallisiertes Derivat übergeführt und dieses mit dem bisher unbekannten von mir aus synthetischen normalen Capronaldehyd dargestellten p-Nitrophenylhydrazon identifiziert.

Aus den Spaltungsprodukten geht hervor:

1. Daß die Linolsäure zwei Doppelbindungen besitzen muß,

2. daß die Doppelbindungen an der 6 — 7 und 9 — 10 Stellung liegen, so daß die entbromte Linolsäure folgende Strukturformel besitzt:

$$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH.$$

Durch Ozonierung in Chloroformlösung entsteht ein Ozonid, das durch Wasser in Capronsäure, Malonsäure und Azelainsäure resp. die betreffenden Aldehyde gespalten wird:

$CH_3(CH_2)_4COOH$ / $HO\,CO\,CH_2\,COOH$ / $HO\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$

Capronsäure Malonsäure Azelainsäure.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Reindarstellung von Linolsäure.

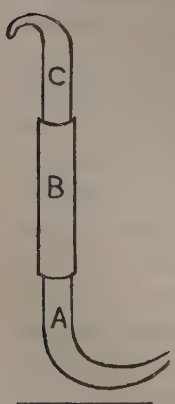
A. Gewinnung der flüssigen Fettsäuren.

1. Flüssige Säuren aus Mohnöl.

Als Ausgangsmaterial diente ein frisch durch kalte Pressung gewonnenes Mohnöl. 1 kg wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt und zur vollständigen Zersetzung Dampf bis zur Erwärmung auf 70° eingeleitet, nach vorherigem Zusatz von 2 l Wasser. Die im Scheidetrichter abgetrennten Säuren wurden mit warmem Wasser ausgewaschen und mit dem gleichen Volumen Petroläther 2—3 Stunden in einer Kältemischung aus Eis und Salz auf minus 20° abgekühlt. Ich verwandte bei allen Versuchen unter 60° siedenden Petroläther. Die festen Säuren schieden sich kristallinisch ab und wurden in Kühlkammern, die mit der Kältemischung beschickt waren, durch ein Papierfilter mit Leinenunterlage abgesaugt. Die letztere hat den Vorzug, daß das Papierfilter nicht so fest an die Nutschenlöcher angesaugt wird, sodaß die Saugwirkung nur an wenigen, gerade bei den weichen Fettsäuren sich leicht zusetzenden Punkten eintritt, sondern die ganze Filterfläche saugend wirkt. Das Filtrat der Kristallisation aus Petroläther kühlte ich nochmals zwei Stunden auf minus 20° ab. Da sich keine festen Säuren mehr abschieden, wurde der Petroläther bei 70°—80° im Vakuum abdestilliert, zuerst von 15 mm, die letzten Spuren im Vakuum von 2 mm. 1 kg Oel ergab neben erheblichen Mengen fester Fettsäuren 670 Gramm flüssige Säuren.

Jodzahlbestimmung der flüssigen Säuren.

Die Jodzahlbestimmung führte ich entsprechend der Methode von Hanus[1] mit einer Jodbromidlösung in Eisessig aus. Dieselbe wurde erhalten durch Lösen von 6,6 g Jod und 1,5 ccm Brom in 500 ccm Eisessig und mit einer Thiosulfatlösung (Stärke der letzteren ca. N/10) eingestellt. Die Jodbromidlösung entspricht unter Berücksichtigung, daß das Brom aus Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht, ungefähr einer N/5 Jodlösung. Der genaue Faktor ist bei jedem Versuche angegeben. 0,10—0,18 g der Fettsäure, deren Jodzahl zu bestimmen war, wog ich in eine 150 ccm fassende Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen ein, löste in 10 ccm Chloroform, fügte 25 ccm der Jodbromidlösung zu und verschloß die Flasche. Nach viertelstündigem Stehen, wobei häufig umgeschüttelt wurde, setzte ich 15 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung hinzu. Das Brom macht die äquivalente Menge Jod frei, der Jodüberschuß wurde mit der N/10 Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der Umschlag von gelb in farblos erfolgt so scharf, daß Zugabe von Stärke unnötig ist. Der Wirkungswert der Jodlösung blieb mehrere Tage annähernd konstant. Die Fehlergrenze der Bestimmung beträgt im Maximum 3—5, gewöhnlich fallen die Jodzahlen etwas niedriger aus, als die Theorie verlangt. Bei öfters eingeschalteten Kontrollversuchen mit reiner, von Merck bezogener Oelsäure fand ich z. B. folgende Jodzahlen: 90,8; 87,6; 88,6; 88,7 (Theorie 90,0).



Die Einwägung der Substanz in die Fläschchen führte ich bei allen Jodzahlbestimmungen mittels einer kleinen Wägepipette aus, die sich als sehr brauchbar erwies. (s. Fig.) Sie besteht aus der Pipette A, einem zu einer Spitze ausgezogenen, etwas gebogenen Glasröhrchen, einem Stückchen Gummischlauch B, mit dem man die Flüssigkeit aufsaugen und herausdrücken kann und einem Glasstäbchen C mit kleinem Haken zum Aufhängen am Wagebalken.

[1] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel IV, 919 (1901).

Jodzahlbestimmung; um zu Normallösungen zu gelangen, hat man mit den angegebenen Faktoren (f) zu multiplizieren.

Substanz	angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,19296 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09879 ccm	Jodzahl
Flüssige Säuren des Mohnöls	0,1830	24,05	25,85	144,8.

Bromierung der flüssigen Säuren.

Um die Menge α-Linolsäure zu bestimmen, wurden die Säuren bromiert und das feste Bromid isoliert. Folgende Arbeitsweise erwies sich als die beste:

Etwa 5 g vorher sorgfältig getrocknete Fettsäuren werden in einen Porzellanbecher eingewogen, in 20 ccm Petroläther gelöst und auf minus 14° mit einer Kältemischung aus Eis und Salz abgekühlt. Das Brom läßt man aus einer Bürette unter stetem Umrühren mit einem Glasstab langsam einlaufen, so daß die Temperatur in dem Gefäß immer unter 0° liegt, und fügt allmählich noch etwa 25 ccm gekühlten Petroläther hinzu, um den Kristallbrei gut durchrühren zu können. Nach halbstündigem Stehen wird das feste Bromid abgesaugt und fünfmal mit je 20 ccm Petroläther nachgewaschen. Das gewöhnlich reinweiße kristallinische Produkt läßt man bis zur Gewichtskonstanz an der Luft liegen. 4,9856 g Säuren gaben 3,0536 g festes Bromid, entsprechend 28,63% α-Linolsäure. Es schmolz bei 109° — 112°, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 116,0° — 116,5° ohne Zersetzung.

2. Flüssige Säuren aus Cottonöl.

Die Darstellung der flüssigen Cottonölsäuren bot größere Schwierigkeiten als die der Mohnölsäuren, weil das Cottonöl bedeutend mehr feste Säuren enthielt. Ich verarbeitete im ganzen etwa 7 kg reinstes Speisecottonöl und verfuhr dabei

in folgender Weise: $2^1/_2$ kg Cottonöl wurden verseift, die Säuren abgeschieden und in einem großen Porzellantopf nach Zusatz von 3 l Wasser durch Einleiten von Dampf ausgewaschen, die untere Schicht abgehebert, und das Auswaschen zweimal wiederholt. Nach dem Erkalten erstarrten die Säuren zu einer halbfesten Masse, die sich aber, wie verschiedene Versuche ergaben, schlecht filtrieren ließ und deshalb in 5 l Petroläther durch Erwärmen auf 40^0—50^0 zur Lösung gebracht wurde. Die Lösung kühlte ich auf $+5^0$, saugte von den ausgefallenen festen Säuren durch Leinenfilter ab und wiederholte die Filtration, da sich infolge Verdunstens von Petroläther noch etwas feste Säuren abgeschieden hatten. Die petrolätherische Lösung wurde nun noch zweimal filtriert, erstens nach Vorkühlung auf minus 5^0, zweitens nach Vorkühlung auf minus 18^0, jedesmal in entsprechend temperierten Kühlkammern. Das so erhaltene Filtrat schied bei zweistündiger Abkühlung auf minus 18^0 keine festen Säuren mehr ab. Es enthielt 31 Volumprozent Petroläther und gab nach Abdestillieren des Petroläthers 945 g Säuren. Diese Säuren wurden im CO_2-strom im Vakuum von 10—12 mm destilliert und außer einem Vorlauf von 40 g drei Fraktionen aufgefangen, die zwei ersten fast farblos, die dritte etwas gelblich gefärbt. Die erste Fraktion betrug 221 g, die zweite 342 g, die dritte 205 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,18601 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Nicht destillierte Säuren .	0,1332	25,0	31,85	142,8
1. Fraktion .	0,1206	25,0	33,90	136,4
2. „ .	0,1556	25,0	28,70	147,7
3. „ .	0,1468	25,0	29,40	150,5

Bromierung der 3. Fraktion.

Es wurden 5,3902 g Säuren (Jodzahl 150,5) angewandt, nach Zugabe von 0,4 ccm Brom begann Abscheidung von festem Bromid. Im ganzen brauchte ich bis zur deutlichen Rotfärbung 1,7 ccm Brom (Theorie 1,92), also 90,5 % der Theorie. Erhalten wurden 4,0832 g festes Bromid, entsprechend 35,36 % α-Linolsäure, also etwas mehr als in den Mohnölsäuren. Das erhaltene Bromid schmolz bei 109°, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 116,0° — 116,5° ohne Zersetzung. Das Bromid löste sich leicht in kaltem Aether, wodurch die Abwesenheit der α-Linolensäure bestätigt wird.

B) Trennungsversuche von Salzen der flüssigen Säuren, hauptsächlich beruhend auf verschiedener Löslichkeit in Alkohol, Benzol-Alkohol, Alkohol-Aether und Aether, teilweise auch auf verschiedener Acidität der Säuren.

1. Zinksalze.

a) Mohnölsäuren.

α) Auskochen der Zinksalze mit Alkohol nach dem Erdmannschen Verfahren.

Aus 200 g flüssigen Säuren wurden durch Verreiben mit basischem Zinkcarbonat nach der Vorschrift von Erdmann[1] die Zinksalze gewonnen und nach dem Absaugen durch Abpressen mit der Schraubenpresse von Wasser möglichst befreit. Die Zinksalze wurden mit Alkohol angerieben und sechsmal mit je einem Liter Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbad ca. 10 Minuten ausgekocht. Es wurde immer, wenn nichts besonderes angegeben ist, 96 %iger Alkohol verwandt. Zur besseren Verteilung des Alkohols waren die Zinksalze mit Bimstein vermischt worden. Die Auskochungen ließ ich auf ca. 50° abkühlen und saugte durch Papier-Leinenfilter ab. Von jedem Filtrat wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert.

---

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. 74, 181, (1911).

Ausbeuten.

Auskochung mit 1 l 96 %igem Alkohol Nro	Ausbeute g	Auskochung mit 1 l 96 %igem Alkohol Nro	Ausbeute g
1	24,8	4	24,7
2	25,4	5	22,5
3	23,9	6	23,8.

Jodzahlbestimmung.

Substanz Auskochung Nro	angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,19296 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09879 ccm	Jodzahl
1	0,1540	25,0	32,0	137,1
2	0,1432	25,0	31,83	148,8
3	0,1416	25,0	31,75	151,2
4	0,1556	25,0	29,80	153,3
5	0,1588	25,0	29,97	148,9
6	0,1604	25,2	30,63	145,3.

Nach den Löslichkeitsverhältnissen des Zinksalzes von Oel- und Linolsäure aus Leinöl hatte ich auch für die Auskochungen der Zinksalze der Mohnölsäuren auf ein Fallen der Jodzahl von der der Linolsäure auf die der Oelsäure gerechnet. Statt dessen stiegen die Jodzahlen bis zur 4. Auskochung an, um dann wieder allmählich zu fallen, erreichten aber nie nur annähernd die Jodzahl der Linolsäure 181,2. Von dem Rückstand der 4. Auskochung wurde eine Elementaranalyse gemacht, um festzustellen, ob die Linolsäure mit Oxydations-Produkten verunreinigt war oder mit wasserstoffreicheren Säuren. Aus der Analyse ergibt sich das letztere.

Elementaranalyse.

0,2436 g Substanz gaben 0,6834 g CO_2 und 0,2614 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$ %
C 76,51	77,1
H 12,00	11,5.

Bromierung.

3. Auskochung.

5,6776 g Säuren gaben 3,7002 g festes Tetrabromid, entsprechend 30,43% α-Linolsäure.

4. Auskochung.

Um die verbrauchte Menge Brom zu bestimmen, wurde eine Lösung von Brom in Eisessig eingetropft. Verbraucht wurden 4,570 g Brom (Theorie 5,659 g), entsprechend 80,8% der Theorie. 4,9540 g Säuren gaben 3,2822 g festes Tetrabromid, entsprechend einem Gehalte der Säure von 30,94% α-Linolsäure.

In Aether löste sich das Bromid der 3. und 4. Auskochung leicht, woraus hervorgeht, daß in diesen Auskochungen keine α-Linolensäure vorhanden ist.

Gehalt an α-Linolsäure:

Substanz	Angewandte Menge g	Festes Bromid g	Gehalt an α-Linolsäure %
Flüssige Mohnölsäure	4,9856	3,0536	28,63
Zinksalze 3. Auskochung . .	5,6776	3,7002	30,43
Zinksalze 4. Auskochung . .	4,9540	3,2822	30,94.

Der Gehalt an α-Linolsäure hat sich also bei den Auskochungen nicht wesentlich geändert.

Um möglichst helle Säuren zu erhalten, wurde das Erdmannsche Verfahren dahin geändert, daß nicht das gesamte in den Auskochungen gelöste Zinksalz untersucht wurde, sondern nur das bei Zimmertemperatur aus der heißgesättigten Lösung auskristallisierte.

Angewandt wurden 200 g Säuren.

Ausbeuten.

Auskochung mit 600 ccm Alkohol Nro	Ausbeute g	Auskochung mit 1 l Alkohol Nro	Ausbeute g
1	4,6	4	9,9
2	5,2	5	9,1
3	4,9	6	8,8.

Jodzahlbestimmung.

Substanz Auskochung Nro	Angewandte Menge g	Jodlösung f=0,2304 ccm	Thiosulfatlösung f=0,0961 ccm	Jodzahl
1	0,1534	25,0	54,94	143,2
2	0,1752	„	50,73	154,7
3	0,2004	„ f=0,27946	48,30	150,0
4	0,1604	25,0	53,83	143,5
5	0,1826	„	50,75	146,7
6	0,1986	„	49,68	141,4.

Fielen die bei dieser Methode erhaltenen Säuren auch sehr hell aus, so war eine wesentliche Aenderung der Jodzahl nicht zu verzeichnen. Die zu niedrige Jodzahl war, wie aus der Analyse hervorgeht, verursacht durch wasserstoffreichere Säuren. Als solche kommen im Mohnöl in Betracht an

festen Säuren: Palmitinsäure und Stearinsäure[1], an flüssigen: Oelsäure[2]. Daß die Auskochungen so große Mengen fester Säuren enthielten, war nach der vorhergegangenen Kristallisation der Säuren aus petrolätherischer Lösung wenig wahrscheinlich, dagegen war die Anwesenheit von Oelsäure erklärt, wenn man annahm, daß das Zinksalz der Oelsäure des Mohnöls sich in Alkohol leichter löst als das der Oelsäure des Leinöls.

Um einen Anhaltspunkt über die Natur der in den Auskochungen noch vorhandenen Säuren zu gewinnen, stellte ich aus von Merck bezogener Palmitin,-Stearin- und Oelsäure die Zinksalze her und untersuchte ihre Löslichkeit in Alkohol.

Löslichkeitsbestimmung von palmitin- und ölsaurem Zink in Alkohol, von ölsaurem Zink in Aether.

10 g Palmitinsäure wurden auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuß von basischem Zinkcarbonat digeriert. Das trockene Zinksalz wurde mit 500 ccm Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 20 Minuten gekocht, filtriert und der Alkohol vom Filtrate abdestilliert. Ich erhielt 0,1148 g Rückstand. Auch stearinsaures Zink erwies sich als schwer löslich in siedendem Alkohol.

15 g Oelsäure wurden mit einem Ueberschuß von basischem Zinkcarbonat in der Reibschale verrieben und kurz auf dem Wasserbade zur vollständigen Umsetzung erwärmt. Die getrockneten Zinksalze wurden erschöpfend mit Alkohol ausgekocht, und das bei Zimmertemperatur auskristallisierte Zinksalz isoliert. Dieses rein weiße kristallinische Produkt wurde zu der Löslichkeitsbestimmung verwandt. Es wurden 220 ccm einer bei 70° gesättigten alkoholischen Lösung hergestellt und das nach 3stündigem Stehen bei 18° abgeschiedene Zinksalz isoliert = 1,8166 g Zinkoleat. Von dem Filtrat wurden 150 ccm eingedampft. Als Rückstand erhielt ich 2,6996 g Zinkoleat.

---

[1] J. amer. chem. Soc. 1903, 25 S. 690.

[2] Hazura u. Grüssner M. 9, 204, (1888).

100 ccm einer gesättigten alkoholischen Lösung enthalten:

Temp.	Zinkoleat g	Zinkpalmitat g
18°	1,7998	—
70°	2,6182	—
Siedep. der gesättigten Lösung	—	0,0023.

100 ccm einer bei 18° gesättigten ätherischen Lösung von Zinkoleat ergaben nach dem Abdestillieren des Aethers 0,3578 g.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen von Zinkoleat in Alkohol geht ohne weiteres hervor, daß die zu niedrige Jodzahl der Auskochungen der Zinksalze der Mohnölsäuren höchstwahrscheinlich auf einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Oelsäure zurückzuführen ist, da das Zinksalz der Oelsäure des Handels ungefähr die gleiche Löslichkeit besitzt (2,6 g in 100 ccm Alkohol bei ca. 70°) wie das Zinksalz der Mohnölsäuren (2,4 g in 100 ccm Alkohol bei ca. 50°). Es bestände nun noch die Möglichkeit, eine Versuchsbedingung zu treffen, bei der analog dem basisch-linolensaurem Zink der Leinölsäuren auch ein basisch-linolsaures Zink der Mohnölsäuren entstehen würde, das in Alkohol leichter löslich sein könnte, als das neutrale ölsaure Zink. Diesen Zweck verfolgen die nächsten Versuche, bei denen ich das Zinksalz aus ammoniakalischer, stark verdünnter Lösung fällte.

Fällen der wässrigen Ammoniumsalzlösung der Mohnölsäuren mit Zinksulfatlösung.

15 g Mohnölsäuren (Jodzahl 139) wurden in wenig Alkohol gelöst und Ammoniak im Ueberschuß zugesetzt. Die Ammoniumsalze löste ich in 300 ccm Wasser und gab allmählich eine verdünnte Zinksulfatlösung zu. Das kristallinisch ausgefallene Zinksalz wurde isoliert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Bei der Auskochung mit 180 ccm Alkohol erhielt ich 4,6 g Zinksalz. Die Jodzahl wurde in zwei Proben bestimmt

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,18798 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
0,1430	25,5	31,9	145,3
0,1274	24,9	32,45	146,5.

Die Jodzahl hatte keine praktisch verwertbare Veränderung erfahren.

Eingießen der Säurelösung in die ammoniakalische Zinksalzlösung.

15 g Zinksulfat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und Ammoniak zugesetzt, bis der entstehende Niederschlag fast ganz gelöst war. Die alkoholische Lösung von 15 g Säuren (Jodzahl 139) wurde unter Umrühren eingegossen, das ausgefallene Zinksalz isoliert und einmal mit Alkohol ausgekocht.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,18665 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
0,1022	25,0	35,22	145,4.

β) **Fraktionierte Fällung der Zinksalze.**

Mit dem Versuch fraktionierter Fällung bezweckte ich eine Reinigung der Linolsäure, in der Annahme, daß die Säuren eine verschiedene Acidität zeigen würden.

Aus 20 g Mohnölsäuren (Jodzahl 141,1) wurden die Ammoniumsalze hergestellt und ihre alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Zinkacetat entsprechend 23 % der zur vollständigen Fällung erforderlichen Menge gefällt.

Das Zinksalz schied sich kristallinisch ab, wurde abfiltriert, in üblicher Weise zersetzt und von der Säure die Jodzahl bestimmt.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,19720 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
0,1432	25,0	33,12	136,9.

Durch die fraktionierte Fällung von ca. $^1/_4$ der gesamten Menge war demnach keine Säure von wesentlich anderer Jodzahl abgeschieden worden.

b) Cottonölsäuren.

Extraktion der Zinksalze mit Alkohol und Aether.

Es war möglich, daß sich die Linolsäure aus den Cottonölsäuren nach dem Erdmannschen Verfahren leichter gewinnen ließ, als aus den Mohnölsäuren, da die im Cottonöl vorkommende Oelsäure ein ebenso schwer in Alkohol lösliches Zinksalz geben konnte, wie die Oelsäure des Leinöls.

Aus 40 g Cottonölsäuren (Jodzahl 150) wurden nach Erdmann die Zinksalze hergestellt und mit 125 ccm Alkohol ausgekocht. Das bei Zimmertemperatur auskristallisierte Zinksalz wurde mit Aether extrahiert, so daß etwa die Hälfte in Lösung ging. Es wurden die Jodzahlen bestimmt von dem in Aether gelösten Salz = I, dem ungelösten Salz = II und dem bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol in Lösung gebliebenen = III.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,19876 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
I	0,1304	25,0	34,1	144,2
II	0,1658	25,5	30,98	145,5
III	0,1330	25,0	33,4	148,2.

Es ergab sich wie bei den Mohnölsäuren keine praktisch in Frage kommende Aenderung der Jodzahl.

2. Bariumsalze.

a) Mohnölsäuren.

α) Verreiben mit Bariumkarbonat, Extraktion mit Benzol-Alkoholgemisch, Destillation der Säuren.

Ich ging nun auf die spezielle Trennungsmethode der Oel- und Linolsäure mit Hilfe der Bariumsalze von Farnsteiner[1] ein, wenn sie auch mehr geeignet zur Isolierung reiner Oelsäure schien als zur Gewinnung reiner Linolsäure.

140 g Mohnölsäuren (Jodzahl 140) wurden mit frischgefälltem Bariumkarbonat in der Reibschale verrieben und zur vollständigen Umsetzung erwärmt. Die Masse wurde mit 300 ccm eines Benzol-Alkoholgemisches, das 95% wasserfreies Benzol und 5% Alkohol (absolut) enthielt, in einem Porzellanbecher digeriert und bei ca. 5° über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde filtriert, das Filtrat ergab nach dem Zersetzen 80 g dunkelgefärbte Säuren, die deshalb der Destillation im Vakuum von $^1/_{1000}$ mm unterworfen wurden. Diese wurde, wie in der Dissertation von Bedford[2] angegeben ist, ausgeführt. Ich fing einen Vorlauf und zwei Fraktionen auf. Dazu benutzte ich eine Vorlage, an die zwei Kugeln mit so langem Verbindungsrohr angeschmolzen waren, daß ich nach Auffangen der Fraktion jede Kugel abschmelzen konnte, ohne das Vakuum zu unterbrechen. Derartige Vorlagen benutzte ich auch später immer bei fraktionierter Destillation im hohen Vakuum. Der Vorlauf war etwas gelblich, die beiden Fraktionen vollständig farblos. Die 1. Fraktion betrug 35,8 g; die 2. Fraktion betrug 18,0 g.

---

[1] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel II, 1 (1899); III, 537 (1900); IV, 63 (1901).

[2] Diss. v. F. Bedford „Ueber die ungesättigten Säuren des Leinöls", Halle a. S., 1906, S. 11 u. f.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,22565 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
1. Fraktion	0,1720	25,0	34,6	155,2
2. „	0,1850	25,0	32,2	161,1.

β) **Fällung der Ammoniumsalze mit Barytwasser, Extraktion der Bariumsalze mit Benzol-Alkoholgemisch.**

Aus den beiden vereinigten Fraktionen der destillierten Mohnölsäuren wurden durch Fällung der Ammoniumsalze in wässriger Lösung mit Barytwasser die Bariumsalze gewonnen. Sie wurden mit 150 ccm wasserfreiem Benzol-Alkoholgemisch geschüttelt, wobei sich eine Emulsion bildete, die beim Erwärmen auf 40° verschwand, aber nach dem Erkalten wieder erschien. Durch Filtrieren war keine Trennung zu erzielen, ich ließ deshalb in festverschlossener Flasche bei 5° bis 10° stehen. Nach 10 Tagen konnte ich eine Probe klar abziehen, aus der die Säuren isoliert wurden. Eine kristallinische Abscheidung von ölsaurem Barium, wie Farnsteiner angibt, konnte ich nicht beobachten.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,18665 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
0,1368	26,0	34,8	130,8.

Diese Jodzahl ist wahrscheinlich infolge von Oxydation der Bariumsalze so niedrig geworden.

b) Cottonölsäuren.

Fällen der Ammoniumsalze mit Bariumchloridlösung, Kristallisation aus Benzol-Alkoholgemisch bei 0°.

Die Bariumsalze wurden durch Fällen mit Bariumchloridlösung hergestellt und aus 25 g Säuren (Jodzahl 155) 30,6 g

Bariumsalze erhalten. Sie wurden mit 40 ccm Benzol-Alkoholgemisch (wasserfrei, mit 5 % absolutem Alkohol) bei 40° digeriert, wobei Lösung eintrat. Die Lösung blieb bis zum nächsten Tage bei 15° stehen. Da Ausscheidung nicht erfolgt war, kühlte ich 1½ Stunde auf 0° ab und filtrierte von dem Ausgeschiedenen in einer Kühlkammer. Im Filtrat erhielt ich 17,1 g, im Niederschlag 4,3 g Säuren.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2177 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat	0,2338	25,0	25,7	157,3
Niederschlag	0,1332	25,0	39,3	148,2
	0,1526	25,0	37,4	145,0.

Die Versuche zeigen zur Genüge, daß man nach der Farnsteinerschen Methode zu einer reinen Linolsäure wenigstens nicht kommen kann.

3. Natriumsalze.

a) Mohnölsäuren.

Fraktioniertes Aussalzen der Natriumsalze mit Chlornatrium.

10 g Mohnölsäuren, die aus Zinksalz gewonnen waren (Jodzahl 153), wurden mit 14,4 ccm einer 10 %igen Natronlauge neutralisiert, das Salz zu 100 ccm in Wasser gelöst, und allmählich 42 ccm einer 10 %igen Chlornatriumlösung zugesetzt. Es trat starke Trübung und gallertartige Ausfällung ein. Durch qualitative Vorversuche hatte ich festgestellt, daß eine Filtration durch Papier oder mehrfache Lage von Leinen nicht möglich war. Am geeignetsten erwies sich Flanell, doch gelang es mir nicht, das Filtrat klar zu erhalten, ebensowenig bei Filtration durch Asbest oder Kieselgur. Der Rückstand wurde zersetzt und 1,6 g Säuren isoliert, von denen die Jodzahl in 2 Proben bestimmt wurde.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,21668 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09879 ccm	Jodzahl
0,1590	25,05	36,62	144,5
0,1672	24,95	35,22	146,3.

b) Cottonölsäuren.

Extraktion der Natriumsalze mit Alkohol.

10 g Säuren, die durch die später erwähnte Kristallisation bei minus 60° gereinigt waren (Jodzahl 159), wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer 3%igen alkoholischen NaOH-Lösung neutralisiert. Der Endpunkt wurde durch Tüpfelprobe festgestellt. Es fiel allmählich ein weißer käsiger Niederschlag aus, der sich gut absaugen ließ und mit wenig Alkohol ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen erhielt ich 5,4 g Natriumsalz, entsprechend 5,01 g Säuren und einer Löslichkeit von ca. 5% des Natriumsalzes in Alkohol. Der Niederschlag wurde mit 75 ccm Wasser auf dem Wasserbad digeriert, wobei ein geringer Rückstand blieb. Es betrug:

1. das alkoholische Filtrat 3,8 g
2. der in Wasser gelöste Niederschlag 3,8 g
3. der in Wasser ungelöste Niederschlag 0,3 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2181 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
1	0,1200	25,0	39,53	163,1
2	0,2132	25,0	28,40	157,3
3	0,1462	25,0	38,30	144,4.

Kristallisation der Natriumsalze aus Alkohol-Aether bei minus 50°.

Die aus 10 g Säuren (Jodzahl 159) gewonnenen Natriumsalze wurden in 200 ccm Alkohol-Aethergemisch (1:1) gelöst, die Lösung auf minus 50° abgekühlt und in einer entsprechend gekühlten Kammer filtriert. Im Filtrat erhielt ich 4,9 g Säuren.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2186 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
0,1264	25,0	39,7	154,3.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 Na OH-Lös. ccm	Molekulargewicht gef. (Linols.=278,1)
0,1920	6,7	286,6.

4. Bleisalze (aus Cottonölsäuren).

Extraktion der basischen Salze mit Alkohol und Aether.

Schön[1] hat festgestellt, daß beim Fällen einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung von Ammoniumoleat mit Bleiacetat in der Kälte ein weißer körniger Niederschlag von basischem Bleioleat — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$, 2 Pb O — entsteht, das im Gegensatz zu den anderen Bleisalzen unlöslich in Alkohol und Aether ist.

Es war zu versuchen, ob man bei einer derartigen Fällung ein neutrales Bleilinoleat, das sich löslicher zeigte, erhalten konnte.

20 g Säuren (Jodzahl 142) wurden mit Ammoniak übersättigt, die Salze in 600 ccm Wasser gelöst und mit 140 ccm

[1] Ann. Chem. Pharm. 244, 265 (1888).

einer 25%igen Bleiacetatlösung gefällt. Es entstand ein körniger Niederschlag, der abgesaugt, ausgewaschen, abgepreßt und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Die Salze wurden in siedendem Wasser weich, schmolzen aber nicht. Sie wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol angerieben, die Lösung nach einiger Zeit dekantiert, abgesaugt und der Rückstand mit 100 ccm Aether durchgerührt. Es trat eine Trübung des Aethers ein, die sich durch wenig Alkohol klären ließ. Die Lösung wurde dekantiert, nach Abdestillieren des Alkohols und Aethers wurden aus beiden Lösungen nur ganz geringe Rückstände erhalten.

Fraktionierte Fällung der Ammoniumsalze in wäßriger Lösung mit Bleiacetat.

Die Lösung der Ammoniumsalze von Mohnölsäuren (Jodzahl 142) wurde mit einer wäßrigen Lösung von Bleiacetat fraktioniert gefällt, so daß ungefähr die Hälfte ausgefällt wurde, und zwar als weiche, plastische Masse, die in siedendem Wasser schmolz, im Gegensatz zu dem bei dem letzten Versuche erhaltenen Bleisalz. Sie trennte sich als Klumpen von der milchartig getrübten Flüssigkeit, die auch durch längeres Zentrifugieren nicht geklärt werden konnte. Der Niederschlag wurde zersetzt und in der so erhaltenen Säure die Jodzahl bestimmt.

Jodzahlbestimmung.

angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1869 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
0,1328	25,0	32,3	141,2
0,1412	25,0	31,35	141,3.

Die Jodzahl der angewandten Mohnölsäuren hatte sich nicht wesentlich geändert.

5. Ammonium und Magnesiumsalze.

Kristallisation der Ammoniumsalze aus Alkohol-Aethergemisch bei minus 47°.

Durch Vorversuche fand ich, daß die Ammoniumsalze sich aus Alkohol bei tiefer Temperatur schlecht filtrierbar abschieden, dagegen gut aus Alkohol-Aethermischung.

Die aus 10 g Säuren (Jodzahl 155) gewonnenen Ammoniumsalze wurden mit 100 ccm Alkohol und 50 ccm Aether auf minus 47° in Kohlensäure-Alkoholmischung abgekühlt und in einer Kühlkammer abgesaugt. Ich erhielt im Filtrat 4,3 g, im Niederschlag 3,9 g Säuren.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2186 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1598	25,5	36,5	155,9
Niederschlag .	0,1696	25,5	35,52	154,2.

Kristallisation der Magnesiumsalze aus Alkohol bei minus 47°.

6 g Eisessig wurden mit Wasser auf 40 ccm verdünnt, 2 g Magnesiumoxyd heiß darin gelöst und mit Alkohol auf 240 ccm aufgefüllt. Zu 10 g Säuren (Jodzahl 159), gelöst in 25 ccm Alkohol, wurden 21 ccm der alkoholischen Magnesiumacetatlösung unter Umschütteln zugesetzt und dabei kein Niederschlag erhalten. Die Lösung wurde auf 25 ccm eingedampft und nochmals 25 ccm Magnesiumacetatlösung zugesetzt; als auch beim wiederholten Eindampfen auf 25 ccm kein Niederschlag eintrat, wurde nach Zusatz von 120 ccm Alkohol in Kohlensäure-Alkoholmischung auf minus 47° abgekühlt und der gut filtrierbare Niederschlag in einer Kühlkammer abgesaugt.

Im Filtrat erhielt ich 3,0 g, im Niederschlag 4,5 g Säuren.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2190 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . .	0,1146	25,0	40,8	159,3
	0,1210	25,0	40,0	159,1
Niederschlag	0,1566	25,0	35,35	160,2.

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 Na OH-Lös. ccm	Molekulargewicht gef. (Linols. = 278,1)
Filtrat . . .	0,2986	10,63	280,9
Niederschlag .	0,3354	11,85	283,0.

Eine wesentliche Reinigung der Linolsäure war durch die bisher beschriebenen Trennungsversuche der Salze nicht eingetreten. Bessere Resultate erzielte ich durch die Kristallisation der freien Säuren bei ca. minus 60°.

C. Trennungsversuche der freien Säuren.

1. Fraktionierte Destillation der Mohnölsäuren im hohen Vakuum.

13 g Säuren (Jodzahl 157), die durch Kristallisation bei minus 60° gereinigt waren, wurden im Vakuum von 1/1000 mm fraktioniert. Neben einem Vorlauf fing ich 3 Fraktionen mit der schon beschriebenen Kugelvorlage auf: 1. 122°—124°, 2. 124°—128°, 3. über 128°.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,20043 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
1. Fraktion .	0,1464	25,0	32,0	150,8
2. „ .	0,1604	25,5	30,95	154,0
3. „ .	0,1772	25,0	27,50	157,5.

2. Kristallisation aus Petroläther, Aether, Alkohol-Aether bei ca. minus 60°.

a) Mohnölsäuren.

Kristallisation aus Petroläther bei ca. minus 60°.

Im Anschluß an die Mitteilung von Erdmann[1] über die Reinigung der Linolensäure durch Kristallisation aus Petroläther bei minus 80°, unternahm ich Versuche mit Mohnölsäuren, zunächst aus Petroläther, später aus Aether, der mehr löst und sich für größere Säuremengen daher besser eignet.

30 g Mohnölsäuren (Jodzahl 144) wurden mit 150 ccm Petroläther in einem Kolben in Kohlensäure-Alkoholgemisch, das sich in einem Weinhold'schen Vakuumgefäß befand, 10 Minuten lang auf minus 60° abgekühlt. Es schieden sich kristallinische Säuren ab, die in einer entsprechend gekühlten Kammer abgesaugt und mit vorgekühltem Petroläther ausgewaschen wurden. Von Filtrat und Niederschlag destillierte ich nach dem Trocknen mit Natriumsulfat den Petroläther ab und vertrieb die letzten Spuren im Vakuum von 2 mm.

Filtrat = 5 g; Niederschlag = 24,9 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,21339 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09879 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1220	24,96	41,2	130,7
Niederschlag .	0,1232	25,0	39,3	149,7.

Das Verfahren wurde mit 21 g des Niederschlags von dem vorigen Versuch (Jodzahl 149,7) wiederholt. Es wurden 285 ccm Petroläther zugesetzt und auf minus 62° abgekühlt.

Filtrat = 2,3 g; Niederschlag = 17 g.

[1] Ztschr. f. physiol. Chemie 74, 183 (1911).

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,21273 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09879 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1242	25,0	40,5	134,6
Niederschlag .	0,1394	25,0	36,0	160,4.

Da die Jodzahl im Niederschlag stieg, unterwarf ich Mohnölsäuren einer 4maligen Kristallisation, indem ich immer wieder den Niederschlag von neuem zur Kristallisation brachte.

40 g Mohnölsäuren (Jodzahl 144) wurden mit 200 ccm Petroläther auf minus 65° abgekühlt und filtriert. Der Niederschlag wurde mit 150 ccm Petroläther auf minus 62° abgekühlt, und die Kristallisation mit dem Niederschlag noch zweimal wiederholt.

Im 4. Niederschlag erhielt ich 15,2 g Säuren.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,20043 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
0,1298	25,0	33,77	152,3.

Kristallisation aus Aether bei minus 62°.

Vorversuche.

Da auch mit der viermal wiederholten Kristallisation keine reine Linolsäure erhalten wurde, so suchte ich nach einem anderen Kristallisationsmittel.

Ich stellte qualitative Löslichkeitsversuche in Alkohol, Aether und Alkohol-Aethergemisch an und erhielt bei Anwendung der fünffachen Menge Aether, auch noch bei Zusatz von ca. 10% Alkohol, gut filtrierbare Niederschläge. Dagegen erwiesen sich die Mohnölsäuren in Alkohol bei minus 60° sehr wenig löslich. Um mich über die Löslichkeit der am wahrscheinlichsten in Betracht kommenden Verunreinigungen zu

orientieren, bestimmte ich die Löslichkeit von Palmitinsäure in Aether und Alkohol bei ca. minus 60°, von Oelsäure bei ca. minus 60° in Aether.

Löslichkeitsbestimmung von Palmitinsäure in Alkohol und Aether bei ca. minus 60°.

Durch Abwiegen von 2,4944 g Palmitinsäure und Auffüllen mit Aether auf 250 ccm stellte ich mir eine ungefähr 1%ige Lösung her, die ich auf minus 70° abkühlte. Es erfolgte eine ziemlich reichliche kristallinische Abscheidung. Nach der Filtration in einer Kühlkammer isolierte ich aus 200 ccm des Filtrates 0,0152 g Palmitinsäure.

100 ccm der bei minus 70° gesättigten ätherischen Lösung enthalten 0,0076 g Palmitinsäure.

Zu der Löslichkeitsbestimmung von Palmitinsäure in Alkohol löste ich 1,5278 g Palmitinsäure in 200 ccm Alkohol, kühlte auf minus 62° ab und isolierte aus 150 ccm Filtrat 0,0638 g Palmitinsäure.

100 ccm der bei minus 62° gesättigten alkoholischen Lösung enthalten 0,0425 g Palmitinsäure.

Löslichkeitsbestimmung von Oelsäure in Aether bei minus 63°.

Ich stellte in analoger Weise eine 1%ige Lösung von Oelsäure in Aether her, aus der ich bei minus 65° keinen Niederschlag erhielt. Darauf kühlte ich eine 5%ige ätherische Oelsäurelösung auf minus 63° ab, filtrierte und gewann aus 181 ccm Filtrat 2,6942 g Oelsäure.

100 ccm der bei minus 63° gesättigten ätherischen Lösung enthalten 1,4886 g Oelsäure.

Hauptversuche.

15 g Mohnölsäuren (Jodzahl 144) wurden mit 75 ccm Aether auf minus 62° abgekühlt.

Filtrat = 6,3 g; Niederschlag = 6,7 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,20843 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1204	25,0	38,0	139,7
		f = 0,22492		
Niederschlag {	0,1270	25,0	39,40	159,3
	0,1462	25,0	37,50	155,2.

5,5 g des Niederschlages der vorigen Kristallisation (Jodzahl 159,3 und 155,2) wurden mit 30 ccm Aether auf minus 62° abgekühlt.

Filtrat = 2,3 g; Niederschlag = 2,9 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,22416 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1308	25,1	38,40	164,9
Niederschlag .	0,1060	25,2	42,92	150,9.

Während die erste Aether-Kristallisation ebenso wie die Petroläther-Kristallisation eine höhere Jodzahl im Niederschlag zeigte, die reine Linolsäure also wahrscheinlich weniger leicht löslich ist als das Säuregemisch, erschien bei der zweiten Aether-Kristallisation, vielleicht infolge geringer Beimengungen fester Säuren, die niedrigere Jodzahl im Niederschlag.

Kristallisation aus Alkohol-Aether bei minus 62°.

40 g Mohnölsäuren, die im hohen Vakuum destilliert waren (Jodzahl 153,3), wurden mit einem Gemisch von 200 ccm Alkohol und 20 ccm Aether auf minus 62° abgekühlt und durch eine Kühlkammer abgesagt.

Filtrat = 21,7 g; Niederschlag = 16,2 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,20245 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,10226 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1644	25,0	29,95	154,3
Niederschlag .	0,1384	25,0	32,75	157,0.

b) Cottonölsäuren.

Kristallisation aus Aether und Petroläther bei ca. minus 60°.

Vorversuche.

Mit den Cottonölsäuren wurden ebenfalls Kristallisationsversuche aus Aether und Petroläther bei ca. minus 60° ausgeführt und zwar zunächst Vorversuche mit kleineren Mengen.

Die Arbeitsmethode war dieselbe wie bei den Mohnölsäuren.

30 g Cottonölsäuren (Jodzahl 142) wurden in 300 ccm Petroläther gelöst und auf minus 79° abgekühlt.

Filtrat = 1,4 g; Niederschlag = 24,9 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1869 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1524	25,0	30,65	136,6
Niederschlag .	0,1356	25,0	31,75	143,3.

24,5 g Säuren des Niederschlags der vorigen Kristallisation (Jodzahl 143,4) wurden mit 130 ccm Aether auf minus 62° abgekühlt.

Filtrat = 8,5 g; Niederschlag = 14,7 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1880 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1580	25,0	28,6	150,2
Niederschlag .	0,1896	25,0	28,15	128,4.

7 g Säuren des Filtrates der vorigen Kristallisation (Jodzahl 150,2) wurden mit 40 ccm Aether auf minus 62° abgekühlt.

Filtrat = 3,1 g; Niederschlag = 2,9 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1893 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1502	25,0	30,05	148,8
Niederschlag .	0,1070	25,0	33,85	164,2.

2 g Säuren des Niederschlages der vorigen Kristallisation (Jodzahl 164,2) wurden mit 60 ccm Petroläther auf minus 77° abgekühlt.

Filtrat = 1,0 g; Niederschlag = 0,7 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1877 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1176	25,0	31,90	165,8
Niederschlag .	0,1464	25,0	29,75	151,6.

Hauptversuche.

Da zu weiterer Verarbeitung die Menge der Säuren zu klein geworden war, sollten die Versuche in größerem Maßstabe wiederholt werden.

Im Anfang wurde, um nicht zu große Mengen Lösung zu erhalten, mit Aether gearbeitet.

225 g Säuren (Jodzahl 142) wurden zu je 75 g in drei 1 l-Kolben mit je 900 ccm Aether in Kältemischung auf minus 20° vorgekühlt, im Weinhold-Gefäß auf ca. minus 70° 5—10 Minuten gehalten und wie üblich weiter verarbeitet. — Aus den Säuren des Niederschlags kristallisierten nach mehrwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur feste Fettsäuren aus. —

Filtrat = 188,5 g; Niederschlag = 32,8 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1860 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1482	25,0	28,85	153,8
Niederschlag .	0,1308	25,0	34,85	116,6.

Von den Säuren des Filtrates der vorigen Kristallisation wurden 185,6 g mit 1,8 l Aether in derselben Weise auf minus 65° bis minus 70° abgekühlt.

Filtrat = 136,5 g; Niederschlag = 46,5 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1848 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1296	25,0	30,4	157,8
	0,1096	25,0	33,0	156,9
Niederschlag .	0,1380	25,3	31,68	141,8.

130 g Säuren des Filtrates von der vorigen Kristallisation wurden mit 520 ccm Aether auf minus 60° abgekühlt.

Filtrat = 75,0 g; Niederschlag = 49,5 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1844 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1648	25,0	26,0	156,9
Niederschlag {	0,1028	25,0	33,45	160,5
	0,1222	25,0	31,02	160,1.

Der Niederschlag der vorigen Kristallisation wurde mit 790 ccm Petroläther auf minus 66° abgekühlt.

Filtrat = 9,0 g; Niederschlag = 36,0 g.

Jodzahlbestimmung.

Substanz	Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,1840 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09894 ccm	Jodzahl
Filtrat . . .	0,1226	25,1	32,4	146,2
Niederschlag {	0,1572	25,0	26,6	159,1
	0,1366	25,0	29,2	159,0.

Durch Kristallisation der flüssigen Fettsäuren aus ätherischer und petrolätherischer Lösung gelang es mir also, Säuren mit einer Jodzahl 160—166 (Jodzahl der Linolsäure 181,2) zu isolieren, die wahrscheinlich ein eutektisches Gemisch von Oel- und Linolsäure darstellen. Durch weitere Kristallisation war keine Aenderung zu erzielen. Auch Trennungsversuche der Salze dieses Säuregemisches gaben keine merkliche Jodzahländerung.

II. Konstitutionsbestimmung der Linolsäure, welche aus α-Tetrabrom-Stearinsäure durch Entbromung erhalten wird.

1. Darstellung der α-Tetrabrom-Stearinsäure aus Cottonöl.

Da es nach allen bisher angeführten Methoden nicht möglich war, eine zur Konstitutionsbestimmung genügend reine Linolsäure direkt aus den natürlichen Oelen zu erhalten, stellte ich zunächst Linolsäure-Tetrabromid dar, um dieses zu entbromen und so zu einer einheitlichen Linolsäure zu gelangen.

2 kg Cottonöl wurden verseift, und, nach Abscheiden der festen Säuren mit etwas weniger als dem doppelten Volumen Petroläther, 900 g flüssige Säuren gewonnen.

In einem Vorversuche wurden 100 g flüssige Säuren mit 200 ccm Petroläther bei minus 5° bis minus 10° bromiert. Nach Zugabe von 3 ccm Brom entstand eine Trübung, dann flockte der Niederschlag bei weiterer Bromzugabe aus und wurde zuletzt so dicht, daß die Gesamtmenge des zugesetzten Petroläthers auf 700 ccm erhöht wurde. Erhalten wurden 80,7 g Bromid.

Für den Hauptversuch bromierte ich 600 g der flüssigen Säuren, die in 2 l Petroläther gelöst waren, in einem 10 l fassenden, von Kältemischung umgebenen Porzellantopf. Es wurden nach und nach weitere $2^1/_2$ l Petroläther zugegeben, die Temperatur betrug gewöhnlich 0° und stieg nie über 5°. Das Bromid wurde abgesaugt, in der Schraubenpresse abge-

preßt und zweimal durch Anreiben mit je 1 l Petroläther und erneutes Abpressen gereinigt. Nach dem Trocknen auf Filtrierpapier an der Luft erhielt ich 425 g Bromid.

Es schmolz bei 109°—110° und wurde durch Umkristallisieren weiter gereinigt. Um ein geeignetes Kristallisationsmittel zu finden, unternahm ich Löslichkeitsbestimmungen des Bromides in Alkohol und Petroläther.

a) Löslichkeitsbestimmungen der α-Tetrabrom-Stearinsäure in Alkohol.

Eine siedendheiß gesättigte alkoholische Lösung des Bromids wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert. Die Temperatur des Filtrates betrug 78°. 50 ccm des klaren Filtrates ließ ich mehrere Stunden bei Zimmertemperatur (21°) stehen und filtrierte von dem ausgeschiedenen Bromid ab. Es hatten sich 7,9 g abgeschieden. Bei weiterem Abkühlen auf 0° schieden sich 0,3 g ab. Die Lösung ergab nach dem Eindampfen 0,85 g Bromid als Rückstand.

100 ccm einer gesättigten alkoholischen Lösung enthalten:

	bei 78°	21°	0°
Bromid g	18,1	2,3	1,7.

b) Löslichkeitsbestimmungen der α-Tetrabrom-Stearinsäure in Petroläther.

In Petroläther ist das Bromid bei niedriger Temperatur, wie Farnsteiner[1] festgestellt hat, wenig löslich, ca. 0,02 g in 100 ccm Petroläther bei 12°.

Ich bestimmte die Löslichkeit in Petroläther (Siedetemperatur 60°—75°) bei 57°, und in Petroläther (Siedetemperatur 70° bis 90°) bei 70°.

100 ccm einer bei 57° gesättigten Petrolätherlösung hinterlassen nach Abdestillieren des Petroläthers 3,0398 g.

100 ccm einer bei 70° gesättigten Lösung scheiden bei 0° 5,9 g Tetrabromid ab.

---

[1] Zeitschr. f. Unters. der Nahr. u. Genußmittel II, Heft 1 (1809).

Obwohl die Löslichkeitsunterschiede bei Alkohol bedeutend größer sind, so ist doch die Verwendung dieses Lösungsmittels unzweckmäßig, denn man erhält in alkoholischer Lösung sehr leicht Zersetzung. Auch anfänglich ganz farblose Produkte werden nach kurzer Zeit braun. Dagegen gewinnt man aus Petroläther ein Produkt, das sich auch beim Schmelzen nicht bräunt.

Das für Alkohol Gesagte gilt auch für Essigäther.

Die Gesamtmenge des erhaltenen Bromides wurde 100 g-weise aus je 1,7 l Petroläther (Siedetemperatur 70° bis 85°) umkristallisiert. Es wurde in heißem Wasser von ca. 70° kurz aufgekocht und durch ein Faltenfilter gegossen. Das Filtrat ließ ich mehrere Stunden in kaltem Wasser von ca. 3° stehen und saugte die abgeschiedene, kristallinisch glänzende Substanz ab. Sie wurde in der Schraubenpresse zu einem harten Kuchen ausgepreßt. Das Produkt schmolz bei 115,5° bis 116,5°, nach nochmaligem Umkristallisieren bei 116,0° bis 116,5°.

2. Darstellung der Linolsäure aus dem Tetrabromid.

Die Entbromung führte ich durch Kochen mit geraspeltem Zink und Alkohol durch und reinigte die bromfreie Säure in derselben Weise, wie es Bedford[1] bei der Entbromung des Hexabromids aus α-Linolensäure beschrieben hat.

Aus 50 g Bromid wurden 19,8 g eines Oeles von schwachem, nicht unangenehmen Geruch erhalten.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2062 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09099 ccm	Jodzahl	Berechnet für Linolsäure
0,1014	25,0	41,2	176,0	181,2.
0,1530	25,0	33,5	174,9	

[1] s. Diss. F. Bedford S 19.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 Na OH-Lösung ccm	Molekulargewicht	Berechnet für Linolsäure
0,2398	8,4	285,5	278,1.
0,2508	8,75	286,6	

Bei etwas zu niedriger Jodzahl wurde das Molekulargewicht zu hoch, d. h. die Acidität zu gering gefunden. Der Gedanke lag nahe, daß die Verunreinigung der Linolsäure auf einer unter Wasserabspaltung vor sich gegangenen Laktonbildung beruhte. Dadurch wird sowohl die Jodzahl, wie die Acidität erniedrigt.

Ich entbromte deshalb von neuem 150 g α-Tetrabrom-Stearinsäure und nahm, nach Zerlegen der Kalisalze mit verdünnter Schwefelsäure, die freie Säure mit $^1/_2$ l Petroläther auf. Die petrolätherische Lösung wurde mit einer Lösung von 40 g Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser durchgeschüttelt, und nach Trennung der Schichten gewann ich aus der wässrigen Seifenlösung die freien Säuren in einer Menge von 57,5 g.

Anhydride bleiben hierbei im Petroläther gelöst. Die Linolsäure wurde auf diese Weise als ein klares, farbloses Oel erhalten und durch die folgenden Bestimmungen näher charakterisiert.

Jodzahlbestimmung.

Angewandte Menge g	Jodlösung f = 0,2020 ccm	Thiosulfatlösung f = 0,09099 ccm	Jodzahl (Linolsäure 181,2)
0,1986	25,0	25,06	177,0.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 Na OH-Lösung ccm	Molekulargewicht	Linolsäure
0,2308	8,28	278,8	278,1.

Analyse.

0,3278 g Substanz gab 0,9218 g CO_2 und 0,3464 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$ %
C 76,69	77,08
H 11,82	11,51.

Bromierung.

Angewandte Menge = 4,8740 g.

Es wurden 1,8 ccm Brom verbraucht und 4,2120 g festes Bromid erhalten, entsprechend 40,36 % α-Linolsäure Es ist hiernach wahrscheinlich, daß in der ursprünglichen Substanz ein Gemisch von 2 stereoisomeren Linolsäuren (α und β) vorliegt.

Das aus Petroläther umkristallisierte Bromid schmolz bei 116,0° bis 116,5°.

Dichte.

Pyknometer . . . . . = 4,4184 g
„ + Linolsäure bei 15° . . = 7,1796 g
„ + Wasser bei 15° . . = 7,3896 g

Hieraus berechnet sich $d_4^{15} = 0{,}9286$, auf leeren Raum bezogen[1].

Schmelzpunkt.

In einem Becherglas kühlte ich Alkohol mit Kohlensäure-Alkoholmischung ab, bis ein eingetauchtes Pentanthermometer ca. minus 40° zeigte. Ein mit Linolsäure beschicktes Capillarröhrchen wurde an dem Pentanthermometer befestigt und eingetaucht. Die Linolsäure erstarrte sofort. Nun ließ ich die Badflüssigkeit an der Luft unter Durchrühren sich erwärmen. Als sie noch minus 20° kalt war, wurde das Pentanthermometer durch ein Quecksilberthermometer ersetzt. Die Linolsäure schmolz scharf bei minus 12,5° bis minus 12,0°.

[1] d wurde nach der Formel $d_4^{15} = \frac{m}{w}(Q-\lambda)+\lambda$ berechnet. Q = Dichte des Wassers bei 15°. Sämtliche Wägungen für die Dichtebestimmung wurden bei 15° ausgeführt.

Die Angabe von Lewkowitsch[1], daß Linolsäure ein gelbliches Oel sei, welches bei minus 18° flüssig bleibt, trifft also für die aus Linolsäure-Tetrabromid hergestellte Linolsäure nicht zu. Allerdings tritt auch bei ihr infolge hoher Viskosität sehr leicht Unterkühlung ein.

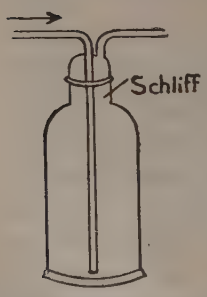
Mir selbst gelang es, Linolsäure 3 Stunden lang auf minus 18° abzukühlen, ohne daß sie erstarrte. Durch öfteres Umrühren und Anreiben der Glaswand erhielt ich dagegen schon nach 2 Stunden eine Kristallmasse, die wieder bei minus 12,5° bis 12,0° schmolz.

Wurde hingegen mit einer Spur der bei minus 40° erstarrten Linolsäure geimpft, so erstarrte die flüssige Substanz bei minus 18° sofort.

3. Ozonid der Linolsäure.

Das Ozon wurde mit dem Harries'schen Apparat gewonnen, in derselben Anordnung, wie sie in der Dissertation von Patzschke[2] beschrieben und später zu der Konstitutionsbestimmung der Linolensäure von Raspe[3] angewandt worden ist.

Ich benutzte einen nur schwachen Sauerstoffstrom von ca. 0,3 l in der Minute und erhielt 0,7 g Ozon in der Stunde. Die Linolsäure wurde in trockenem Chloroform gelöst und in einem kleinen Fläschchen mit eingeschliffenem Aufsatz (s. Fig.) bei minus 20° ozoniert. Bei größeren Versuchen mit 10 g oder 15 g schaltete ich mehrere derartige Flaschen hintereinander, Glas mit Glas verschmelzend. Nach Abdunsten des Chloroforms durch 6 bis 7stündiges Erhitzen auf 30° im luftverdünnten Raum von 15 mm erhielt ich ein klares, dickflüssiges Oel, das stechend roch,



[1] J. Lewkowitsch, Chem. Techn. der Oele 1905, Bd. 1, S. 124.

[2] F. W. Patzschke, „Autoxydation und Oxydation von Trichloräthylen", Halle a. S. 1908, S. 30.

[3] Friedrich Raspe, „Ueber die Konstitution der Linolensäure", Halle a. S., 1909, S. 10.

auf dem Platinblech bei schwachem Erhitzen verpuffte und sich beim Kochen mit Wasser unter Aufschäumen zersetzte, sich also ebenso verhielt, wie das von Raspe[1] erhaltene Linolensäureozonidperoxyd. Ein völlig konstantes Gewicht konnte ich nicht erhalten.

Wurde noch länger in einem Vakuum von 2 mm auf 30° erhitzt, so trat geringe Kristallabscheidung ein. Bei einem solchen Versuche wurde die kristallinische Substanz herausgenommen; sie verpuffte bei dem Erhitzen auf dem Platinblech nicht und reagierte auf Lackmus sauer. Nach dem Trocknen auf Ton schmolz sie bei 95°, nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser bei 106,0°.

Es lag Azelainsäure vor.

4. Zerlegung des Ozonids mit Wasser.

Zur Zersetzung wurde das Ozonid mit der 14–15fachen Menge kaltem Wasser in einer festverschlossenen Flasche 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann am 3. Tage 8 Stunden im Schüttelapparat behandelt.

Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck in der Flasche. Der Inhalt bestand aus einer wässrigen Lösung, die auf Lackmus sauer reagierte und mit fuchsinschwefliger Säure Aldehydreaktion zeigte, sowie einem zähflüssigen, von Kristallen durchsetzten Oel.

Es mußten verschiedene derartige Zersetzungsversuche durchgeführt werden, ehe sich das beste Verfahren zur Weiterverarbeitung und Isolierung der verschiedenen Zersetzungsprodukte ergab.

a) Untersuchung der wässrigen Lösung. Nachweis von Malonsäure und Azelainsäure.

Der Versuch, die in der wässrigen Lösung enthaltenen Aldehyde, unter denen Malonsäuredialdehyd und Halbaldehyd vermutet werden konnte, durch Oxydation an der Luft in Malonsäure überzuführen, wie dies F. Raspe[2] bei Unter-

[1] s. Diss. F. Raspe S. 12.

[2] Daselbst S. 23.

suchung des Linolensäureesterozonids gelungen war, ergab hier kein entscheidendes Resultat.

Die mit der wässrigen Lösung durchnäßten Papierstreifen blieben 3 Tage lang an der Luft hängen, färbten sich gelb und wurden dann mit Aether extrahiert. Nach Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein halbfestes Oel von Fettkonsistenz, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Verdünnen mit Eisessig die für Malonsäure charakteristische grüne Fluoreszenz gab. Die Hauptmenge aber bestand aus Azelainsäure, die nach Kristallisation aus Wasser bei 106,0° schmolz.

Bei einem zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Versuch, bei welchem ich von einer etwas größeren Menge (6,5 g) Linolsäure ausging, wurde das nach Oxydation an der Luft und Extrahieren mit Aether gewonnene halbfeste Oel mit 20 ccm heißem Wasser behandelt, von etwas Harz abfiltriert und die wässrige Lösung im Vakuum verdampft. Es blieb ein dickflüssiges Oel zurück. Dieses impfte ich mit einem Kriställchen reiner Malonsäure und ließ einige Tage im Vakuumexsikkator stehen. Es fand reichliche Ausscheidung von kristallinischer Substanz statt, die auf Ton gestrichen wurde und bei der Probe auf Malonsäure starke Fluoreszenzerscheinung zeigte. Die Substanz wurde einmal mit Benzol ausgekocht und schmolz nun bei 126° unter Zersetzung (Schmelzpunkt der Malonsäure 132,0°); zur Analyse reichte die Menge nicht aus. Durch diese Versuche war die Anwesenheit von Malonsäure wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht sicher gestellt. Der sichere Nachweis gelang durch einen dritten Versuch, für welchen ich 15 g Linolsäure ozonierte und mit Wasser zersetzte. Diemal wurde die Lösung nicht durch Luftsauerstoff, sondern durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Man darf nur nicht zu viel Kaliumpermanganat anwenden und dieses nicht zu lange einwirken lassen, da man sonst infolge weiterer Oxydation der Malonsäure nur Essigsäure erhält. Ich verfuhr folgendermaßen:

15 g Linolsäure wurden ozoniert und mit 200 ccm kaltem Wasser 3 Tage lang behandelt. Die wässrige Lösung wurde

durch ein feuchtes Filter dekantiert, mit 20 ccm einer 20 %igen Kalilauge und sodann im Laufe von 2 Stunden mit 326 ccm einer 2 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach Entfernung der ausgeschiedenen Manganoxyde wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand extrahierte ich mit Aether und erhielt ein in der Hitze dunkelgelbes, stark nach Essigsäure riechendes Oel, das nach dem Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrte. Eine Probe wurde auf Ton gestrichen, sie schmolz bei 83,5° bis 85° und löste sich vollständig in Benzol. Ich strich die ganze Substanz auf Ton und erhielt nach dem Absaugen des Oeles einen Rückstand von 0,9 g; durch zweimaliges Umkristallisieren aus je 10 ccm Wasser wurde der am schwersten lösliche Teil als Azelainsäure abgeschieden. Die wässrige Mutterlauge gab bei dem Eindampfen einen kristallinischen Rückstand von 0,4 g, den ich mit 1,2 ccm Wasser in der Reibschale verrieb. Das Filtrat dampfte ich ein und extrahierte den Rückstand wieder mit 1,2 ccm Wasser. Als Eindampfrückstand erhielt ich so schließlich eine kristallinische Substanz, die bei 130,5° bis 131,0° schmolz, (Schmelzp. der Malonsäure 132,0°) und die obenerwähnte für Malonsäure charakteristische Fluoreszenzerscheinung sehr schön lieferte.

Eine etwas größere Menge Malonsäure wurde noch aus den Tonscherben gewonnen, die zum Absaugen des Rohproduktes gedient hatten. Diese Tonscherben wurden mit Aether extrahiert, der Aether verdunstet und der Rückstand mit wenig Wasser behandelt. Die Malonsäure wurde schließlich durch Auskochen mit Benzol gereinigt und 0,3 g Malonsäure aus den Tonscherben in reinem Zustande gewonnen.

Analyse.

0,2300 g Substanz gaben 0,2938 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_3 H_4 O_4$ %
C 34,83	34,61
H 4,18	3,87.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 NaOH-Lösung ccm	Molekulargewicht	Berechnet für Malonsäure
0,1778	34,6	102,77	103,25.

b) Untersuchung der aus der wässrigen Lösung ausgeschiedenen kristallinischen Substanz. Nachweis von Azelainsäure.

Die Kristalle waren in zähflüssigem Oel eingebettet. Sie wurden von diesem durch Absaugen auf einem Nutschfilter getrennt und auf Ton gebracht. Dieses Rohprodukt schmolz bei 90°—95°, nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde eine weiße kristallinische Substanz erhalten, die bei 106,0° schmolz und durch Analyse mit Azelainsäure identifiziert wurde.

Analyse.

0,2102 g Substanz gaben 0,4394 g CO_2 und 0,1584 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_9 H_{16} O_4$ %
C 57,01	57,42
H 8,43	8,57.

Damit war das Auftreten der Azelainsäure als Spaltungsprodukt bei der Zersetzung des Linolsäureozonids mit kaltem Wasser bewiesen.

c) Untersuchung des zähflüssigen Oeles. Zersetzung mit heißem Wasser. Nachweis von Azelainsäure, Capronsäure und Capronaldehyd.

Eine Probe des abgesaugten dickflüssigen Oeles, auf einem Platinblech erhitzt, verpuffte unter Feuererscheinung; da es sich also um ein unverändertes Ozonid handelte, so wurde es mit heißem Wasser zersetzt.

Durch Vorversuche stellte ich fest, daß das Oel beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd entwickelte, welches ich durch Trübung von vorgelegtem Barytwasser nachwies, und daß mit Wasserdämpfen leichtflüchtige Aldehyde entwichen. Ich wandte daher zu größeren Versuchen den von Raspe[1] angegebenen Zersetzungsapparat an.

Das nach Behandlung mit kaltem Wasser ungelöst gebliebene Oel aus Linolsäure wurde 3 Stunden lang unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes mit 150 ccm siedendem Wasser behandelt; die entweichenden Gase und Dämpfe wurden durch 3 gut gekühlte Vorlagen (die letzte stand in einer Mischung aus fester Kohlensäure und Alkohol) und sodann durch einen Liebig'schen Kaliapparat geleitet. Die Zunahme des Kaliapparates, d. h. das Gewicht des entwickelten Kohlendioxydes, betrug bei Anwendung:

von 10 g Linolsäure 0,0728 g, in einem anderen Falle, bei Anwendung:

von 15,5 g Linolsäure 0,0842 g.

In den mit Kältemischung gekühlten Vorlagen hatte sich ein wenig Flüssigkeit von Aldehydgeruch kondensiert, während in dem Zersetzungskolben eine wässrige Lösung und eine von Oel durchsetzte kristallinische Substanz zurückblieb.

Untersuchung des aldehydartigen Kondensates.

Das Kondensat wurde mit 60 %igem Alkohol herausgespült und mit p-Nitrophenylhydrazin kondensiert.

Ein Hydrazon fiel ölig aus und erstarrte beim Stehen kristallinisch. Der Schmelzpunkt lag bei 86°—87°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 60 %igem Alkohol wurde die Substanz in gelbroten Nadeln erhalten, die jetzt etwas niedriger, nämlich bei 84,5°—85,5°, schmolzen.

Das p-Nitrophenylhydrazon das Azetaldehyds schmilzt bei 128,5°[2]. Das Hydrazon entstammte also jedenfalls im wesent-

[1] s. Diss. F. Raspe, S. 22.

[2] Ellis Hyde, Ber. 32 (1899), 1813.

lichen einem anderen Aldehyde, wenngleich mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß diesem etwas Azetaldehyd beigemengt war, der durch Zersetzung des Halbaldehyds der Malonsäure entstanden sein konnte (vgl. Raspe Diss. S. 31). Da Azetaldehyd sehr leicht flüchtig ist, die höheren Aldehyde aber höher sieden (Capronaldehyd bei 127,9° [1]), so war zu vermuten, daß dieser höhere Aldehyd in reinerer Form im Zersetzungskolben zurückgeblieben war.

Untersuchung des Inhaltes des Zersetzungskolbens.

In dem Zersetzungskolben befand sich eine wässrige Lösung, die sauer reagierte und mit fuchsinschwefliger Säure Rotfärbung gab, und eine mit Oel durchsetzte kristallinische Substanz.

Um zunächst festzustellen, ob hier Capronaldehyd oder Capronsäure vorhanden war, wurde der ganze Kolbeninhalt eines Versuches, zu welchem 10 g Linolsäure gedient hatten, mit Kalilauge übersättigt und mit einer $2^1/_2$ %igen Kaliumpermanganlösung oxydiert, von der etwa 280 ccm verbraucht wurden. Nach Abfiltrieren der Manganoxyde wurde angesäuert und die von Oelsuspension getrübte Lösung der Dampfdestillation unterworfen. Ich fing im ganzen 10 l Destillat auf, neutralisierte mit Barytwasser und dampfte zur Trockne ein. Erhalten wurden 0,9252 g Bariumsalz. Beim Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure erhielt ich ein gelbes, stechend riechendes Oel, das dreimal mit wenig Wasser ausgewaschen wurde.

Analyse.

0,1042 g Substanz gaben 0,2352 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.

Gefunden %	Ber. f. Capronsäure $C_6 H_{12} O_2$ %
C 61,6	62,02
H 10,6	10,42.

[1] Ad. Lieben, Lieb. Ann. 187, 130 (1877).

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 Na OH-Lösung ccm	Molekulargewicht	Berechnet für Capronsäure
0,1756	15,25	115,14	115,22.

Bei einem anderen größeren Versuche, welcher 15 g Linolsäure entsprach, wurde nach Zersetzung des Ozonids mit heißem Wasser die im Zersetzungskolben zurückgebliebene wässrige Lösung und die von Oel durchsetzte kristallinische Substanz gesondert untersucht.

Mit Oel vermengte kristallinische Substanz.

Sie wurde durch Filtrieren getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Kalilauge neutralisiert. Die alkalische Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Als Rückstand der aetherischen Lösung erhielt ich 0,25 g Oel von intensivem Aldehydgeruch. Die Analyse gab Werte, die annähernd auf Capronaldehyd stimmten, doch war Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt um 1—2% zu gering, weil wahrscheinlich etwas Malondialdehyd als Verunreinigung zugegen war.

Die mit Aether ausgeschüttelte alkalische Lösung wurde zur Entfernung von Azelainsäurehalbaldehyd mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert, so lange dieses noch entfärbt wurde. Es wurden dazu 75 ccm einer 3%igen Permanganatlösung gebraucht. Nach Entfernung der ausgeschiedenen Manganoxyde wurde mit Salzsäure angesäuert und die flüchtige Capronsäure von der Azelainsäure durch Wasserdampfdestillation getrennt. Die Capronsäure wurde aus dem Destillat durch Aether als hellgelbes Oel in einer Menge von 0,5 g gewonnen.

Analyse.

0,2096 g Substanz gaben 0,4740 g CO_2 und 0,1924 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$ %
C 61,68	62,02
H 10,27	10,42.

Aus dem Kolbenrückstand wurde Azelainsäure (1,4 g) in Kristallen (Schmelzpunkt 106,0°) erhalten.

Wässrige Lösung.

Aus der wässrigen Lösung gelang es mir, den Capronaldehyd in reiner Form zu isolieren und durch sein Phenylhydrazon zu identifizieren. In größerer Menge noch konnte Capronsäure festgestellt werden, daneben wieder Azelainsäure. Zur Trennung der drei Substanzen wurde die wässrige Lösung fast bis zur Trockene destilliert.

Im Rückstand blieb Azelainsäure, welche nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser als weiße kristallinische Substanz erhalten wurde, die bei 106,0°—106,5° schmolz und durch Analyse sowie durch Titrierung identifiziert wurde.

Analyse.

0,1916 g Substanz gab 0,4040 g CO_2 und 0,1484 g H_2O

Gefunden %	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$ %
C 57,50	57,42
H 8,66	8,57.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge g	Verbrauch N/10 NaOH-Lösung ccm	Molekulargewicht	Berechnet für Azelainsäure
0,1924	20,51	187,60	186,71.

Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 40 ccm 4%iger Sodalösung durchgeschüttelt.

Sodalösung: Durch Ansäuern und Ausäthern wurde 0,9 g Capronsäure gewonnen. Zur weiteren Identifizierung stellte ich darauf durch Behandeln mit frischgefälltem Calciumcarbonat das Calciumsalz her.

Das Salz wurde im Vakuumexsikkator getrocknet und davon eine Kristallwasserbestimmung gemacht.

Kristallwasserbestimmung.

Angewandte Menge g	Verlust durch Trocknen bei 110° g	Verlust gef. %	Verlust ber. f. $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ %
0,2690	0,0176	6,54	6,25.
0,3976	0,0260	6,54	

Calciumbestimmung.

Das Calcium wurde als Sulfat bestimmt.

0,2514 g wasserfreies Calciumcapronat gaben 0,1274 g $CaSO_4$.

Gefunden %	Berechnet f. $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$ %
Ca 14,96	14,82.

Aetherische Lösung: Aus der ätherischen Lösung gewann ich 0,1 g gelbes Oel von intensivem Aldehydgeruch. Durch Condensation mit p-Nitrophenylhydrazin wurde ein Hydrazon gewonnen, das bei 78° schmolz.

Durch Umkristallisieren aus 60%igem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 80,5°.

Es wurde mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Capronaldehyds identifiziert. Da diese Verbindung noch nicht beschrieben ist, und ich überhaupt in der Literatur keine für Capronaldehyd charakteristische

Derivate beschrieben fand, so habe ich diesen Aldehyd selbst hergestellt und seine Verbindungen mit p-Nitrophenylhydrazin und Semioxamazid untersucht.

Der Capronaldehyd wurde nach Angaben von Lieben[1] durch trockene Destillation von 10 Teilen lufttrockenem Calciumcapronat, gemengt mit $7\frac{1}{4}$ Teilen Calciumformiat, dargestellt.

Aus 20 g Gährungscapronsäure wurden 23,7 g Calciumcapronat erhalten, diese mit 17,5 g Calciumformiat gemengt und trocken destilliert.

Als Destillat bekam ich 13,0 g braun gefärbtes, intensiv riechendes Oel, das fraktioniert wurde.

Capronaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon.

Von der Fraktion 125°—135° (2,2 g) wurde 0,3 g, in wenig 60%igem Alkohol gelöst, einer nahe zum Siedepunkt erhitzten Lösung von 0,459 g p-Nitrophenylhydrazin in 50 ccm 60%igem Alkohol zugesetzt.

Das Hydrazon fiel teils in größeren Oeltropfen, teils in Oelsuspension, aus der sich nach längerem Stehen lange rotgelbe Nadeln abschieden, die bei 75° schmolzen. Das Hydrazon wurde 3 mal aus je 200 ccm 60%igem Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 80,5°. Der Schmelzpunkt blieb auch nach weiterem Umkristallisieren konstant.

Analyse.

0,1576 g Substanz gaben 0,3526 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2N_3$ %
C 61,0	61,2
H 7,4	7,3.

[1] Lieb. Ann. 187, 130 (1877).

Capronaldehyd-Semioxamazon.

0,3094 g Semioxamazid, das ich nach Angaben von Kerp und Unger[1] aus Hydrazinsulfat und Oxamaethan gewonnen hatte, wurden in 31 ccm Wasser heiß gelöst und die Lösung von 0,3 g Capronaldehyd in wenig Alkohol zugegeben, worauf nach kurzer Zeit ein voluminöser weißer Niederschlag fiel, der heiß filtriert und mit wenig Wasser von 60° ausgewaschen wurde. Das Semioxamazon schmolz lufttrocken bei 229,0° bis 230,0° unter Zersetzung.

Nach nochmaliger Extraktion mit Wasser von 60° stieg der Schmelzpunkt auf 230,0° — 231,0° und blieb nun konstant.

Analyse.

0,1576 g Substanz gaben 0,2974 g CO_2 und 0,1116 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_8 H_{15} O_2 N_3$ %
C 51,46	51,83
H 7,92	8,16.

[1] Ber. 30, 586 (1897).

Zusammenfassung.

Bei der Zersetzung des Linolsäureozonids mit kaltem Wasser wurde nachgewiesen:

Azelainsäure und nach Oxydation Malonsäure.

Beim Erhitzen mit Wasser:

Kohlensäure, Capronaldehyd, Capronsäure, Azelainsäure.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Eduard Heinrich Alfred Riehm, am 21. Januar 1890 zu Unterröblingen am See als Sohn des Fabrikbesitzers Dr. phil. Paul Riehm. Vorbereitet durch Privatunterricht besuchte ich das Realgymnasium und später das Lyceum Fridericianum in Cassel, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte Naturwissenschaften, im Sommersemester 1908 an der Universität Kiel, von 1908—1910 an der Universität München. Herbst 1910 ging ich nach Halle, bestand hier Januar 1912 das Verbandsexamen als Chemiker und am 1. August 1914 das Rigorosum.

Vorlesungen und Praktika besuchte ich bei folgenden Herren Dozenten:

In Kiel: Martius.

In München: von Baeyer, Burger, Hofmann, Muncker, Pauly, Piloty, Prandtl, Ranke, Riehl, Röntgen, Voll, Wieland.

In Halle: Abderhalden, Baumert, Boeke, Dorn, Erdmann, Konrad, Krüger, Menzer, Schulze, Tubandt, Vorländer.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.